

分子軌道法による化学反応の解析

近藤淳史 片岡洋右
法政大学工学部物質化学科

分子軌道(MO)計算を用いた分子の物性・反応性の理論的解析は、その重要性は指摘されながら、実験を専門としている研究者にはあまり利用されてこなかった。これは、MO 計算の適用可能な分子の大きさが、実際の実験で用いている分子と大きくかけはなれていたこと、取扱いの簡単なプログラムがなかったことや大型計算機の使用料の高さが原因であった。しかしながら最近では、これらの問題は解決している。そこで本研究では、半経験的分子軌道計算プログラムパッケージ MOPAC を用いて解析を行い、化学反応機構について検討した。

1. 緒言

MOPAC は主として有機化合物の電子状態、最適化構造、生成熱、反応過程、振動解析、熱化学諸量、超分極率などを化学的精度を目指して半経験的分子軌道法で計算するためのプログラムパッケージである。今では、重原子の数が5~6個までの分子は GAUSSIAN(非経験的分子軌道計算プログラムパッケージ)を用いて ab initio 計算を行い、合成化学者などが興味を持つそれより大きな分子は MOPAC で半経験的分子軌道計算を行うというのが計算化学の常道になっている。

そこで、本研究では WinMOPAC を用いて酢酸エチル(CH₃COOC₂H₅)とメタノール(CH₃OH)のエステル交換について酸性触媒下でシミュレーションを行い、遷移状態を経て酢酸メチル(CH₃COOCH₃)とエタノール(C₂H₅OH)が生成する反応過程を探索した。なおこの反応は、法政大学工学部物質化学科 1998 年度卒業論文要旨集 P69 に掲載されている。



2. 計算方法

以下で行う計算は、MOPAC に含まれるハミルトニアンのうち比較的精度の高い PM3(Parametric Method 3)法を用いた。その他代表的なハミルトニアンと信頼性については表 1 に示した。

2.1 最安定構造の探索

酢酸エチルにはいくつかの回転異性体が存在する。そのため安定構造もいくつか存在するが、その中でも最も安定な構造をみつけ、その構造について反応を考えた。

2.2 プロトネーション

この反応は酸性触媒下で行われるので、2.1 で得られた酢酸エチルのカルボニル基の酸素に、プロトンが求電子的に付加した構造を用いた。この構造についてもいくつかの安定構造が考えられるが、これも最もエネルギー値の低いものを採用した。

2.3 原系、生成系の最安定構造

生成物の構造は回転異性体が存在するため未知である。ゆえに 2.2 の結果をもとに遷移状態をある程度予測し、それから生成する物質を原系および生成系と仮定した。これらの物質についても構造最適化を行った。また、こ

のときの生成熱を記録した。

表 1 PM3, MNDO(Modified Neglect Overlap), AM1(Austin Model 1)で求めた各種化合物の生成熱(kcal/mol)の平均誤差⁵⁾

化合物の型	化合物数	誤差の絶対値平均		
		PM3	MNDO	AM1
含水素	456	6.2	12.8	7.3
含炭素	459	6.2	12.8	7.9
含窒素	117	6.5	18.8	9.6
含酸素	234	9.0	32.4	14.4
含フッ素	133	8.6	44.4	22.7
含ケイ素	78	10.1	22.4	14.5
含リン	70	12.4	37.7	19.5
含硫黄	101	12.0	50.3	23.4
含塩素	93	9.6	24.6	18.8
含臭素	67	11.4	27.8	23.4
含ヨウ素	73	10.7	29.2	25.7
C,H,N,O よりなる化合物	276	5.5	11.2	7.5
含ニトロ基	29	5.2	39.6	15.7
有機リン()化合物	15	10.9	53.9	15.5
通常化合物	607	7.3	13.1	9.6
ハイパーパラメント化合物	106	13.6	75.8	37.7
上記全化合物	713	8.2	22.5	13.8

	誤差の自乗平均		
	PM3	MNDO	AM1
	8.3	24.2	10.4
	8.7	23.1	11.5
	8.3	27.0	12.5
	12.9	56.4	25.2
	11.2	84.2	49.5
	14.2	32.9	20.8
	16.1	55.6	29.1
	16.2	79.8	34.0
	13.4	54.1	37.8
	15.5	46.5	39.9
	15.8	60.7	53.5
	7.9	18.5	10.5
	6.2	44.1	18.5
	14.3	56.7	17.3
	11.2	24.3	14.8
	17.3	104.5	62.3

2.4 遷移状態の探索

2.3 で得られた 2 種の構造の間に求める遷移状態があると考えられるので、これらのデータをもとに遷移状態探索のための初期構造を求めた。この初期構造を用いて遷移状態最適化の計算を行った。また、このときの生成熱を記録した。

2.5 振動解析

求めた遷移状態が真の遷移状態であるかを確認する必要がある。そのために振動解析を行い、その結果ただ一つだけ負の固有値(虚の振動数)を有する基準振動が存在することを確認した。

2.6 極限的反応座標計算

(Intrinsic Reaction Coordinate ; IRC)

IRC 計算によって遷移状態が原系と生成系を結ぶ状態であることを確かめた。

3. 計算結果および考察

3.1 最安定構造および遷移状態

計算により得られた原系、生成系、遷移状態の生成熱と、それらから導かれる活性化エネルギーおよび反応熱を表 2 に示した。また、遷移状態の構造を図 1 に、XYZ 座標で表した構造を表 3 に示した。

なお、ここで述べる原系とはプロトンが付加した酢酸エチル 1 分子とメタノール 1 分子、生成系とはプロトンが付加した酢酸メチル 1 分子とエタノール 1 分子をそれぞれ表す。またこの遷移状態は、負の固有値をただ一つだけ有する基準振動が存在する。

原系の構造最適化を行うと、プロトンが付加した酢酸エチルだけのとき (77.36 kcal/mol) と比べてエネルギーが著しく低下した。これはメタノールの生成熱 (-51.16 kcal/mol) を加えても差が生じる。これは構造変化によるものと、酢酸エチルのカルボニル基の酸素に付加した水素とメタノールの酸素が、水素結合のような結合を作り安定化するからだと考えられる。この構造最適化した原系を図 2 に示した。

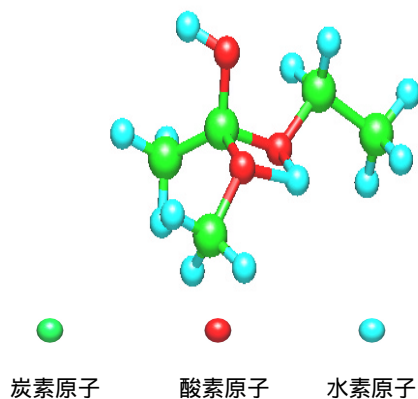


図 1 遷移状態の構造

表 2 エネルギー(kcal/mol)
予想した遷移状態の構造から導かれた値

原系	遷移状態	生成系
10.95	59.09	15.91
活性化エネルギー		反応熱
48.14		4.954

表 3 遷移状態の構造

C	.0000	.0000	.0000
H	1.0999	.0000	.0000
C	-.5566	1.4131	.0000
O	-.0013	2.4056	.7457
O	-.7194	2.1300	-1.2543
C	-.3861	1.4865	-2.4847
O	-1.9812	1.4813	.1920
C	-2.5752	2.0182	1.4099
C	-4.0642	2.0353	1.1600
H	-4.3393	2.6859	.3174
H	-.3377	-.5551	.8871
H	-.3332	-.5558	-.8945
H	.8638	2.1609	1.0525
H	-2.1756	3.0268	1.6280
H	-2.2749	1.3240	2.2146
H	-4.4740	1.0356	.9590
H	-4.5768	2.4232	2.0523
H	-2.0413	2.2349	-.9566
H	-.9833	2.0027	-3.2412
H	.6824	1.6534	-2.6538
H	-.6111	.4097	-2.4536

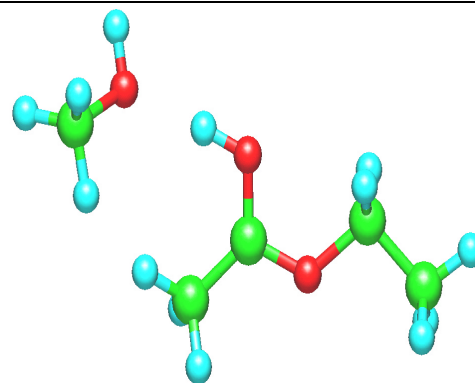


図 2 原系の最安定構造

3.2 IRC 計算

IRC 計算のグラフを縦軸に生成熱(Heat Of Formation ; H.O.F)、横軸に反応座標に沿った遷移状態からの距離(MOVEMENT)をとって図 3 に示した。IRC 計算の結果、遷移状態が原系と生成系を結ぶことが確認できた。しかし、原系および生成系の構造最適化を行うと初めに仮定した原系および生成系とはエネルギー値、構造ともに少しではあるが差がみられた。この原因は、予想した遷移状態と実際の遷移状態との違いから来るものだと考えられる。

念のため IRC 計算で得られた原系と生成系から遷移状態を求めてみたが、同じ遷移状態の構造が得られた。このときのそれぞれのエネルギー値を表 4 に示した。

また、図 3 を見ると遷移状態の近くで急激にエネルギー値が変化していることに気付く。これはアルコールのヒドロキシル基の水素が 4 員環を作るようにして移動することによるものと予測できる。実際には、溶媒等による他の分子の寄与が考えられるのでこれほど急激な変化ではないと考えられる。しかし他の分子の寄与を考えると異なった生成物が生じることも予測できる。本研究では酢酸エチル 1 分子とメタノール 1 分子(もしくは酢酸メチル 1 分子とエタノール 1 分子)、それとプロトン 1 分子のみで考えることにする。

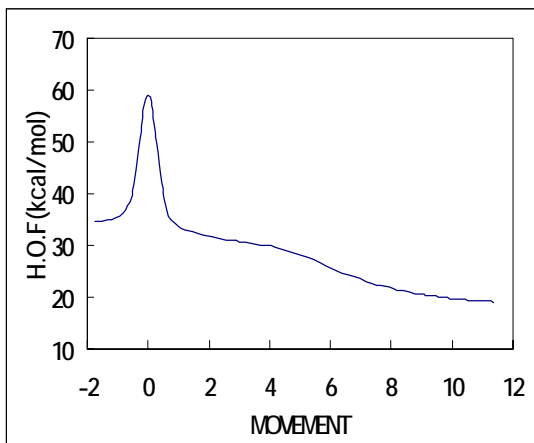


図 3 反応座標に沿ったエネルギー変化

表 4 エネルギー(kcal/mol)
IRC 計算で求めた遷移状態の構造から導かれた値

原系	遷移状態	生成系
10.29	59.09	9.253
活性化エネルギー		反応熱
48.80		-1.038

3.3 反応機構

この反応機構を図 4 に示す。この図ではカチオンの位置を考えていないが、全体で 1+ のチャージを持っているものとする。有機電子論的に考えてもこの反応機構が正しいことがわかる。また、実際の反応もこれに近い過程によるものである。

4. 結言

この結果から、MOPAC 上でも酢酸エチルとメタノールを反応させるとエステル交換が起こり、酢酸メチルとエタノールが生成することが確認できた。

この計算では他の分子の寄与を考慮に入れていないので完全に信頼することはできないが、MOPAC を使ってある程度反応を予測することが可能であることを確認した。今後、実際に実験を行う際 MOPAC やその他の分子軌道法のシミュレーションが一つの指標となると言える。

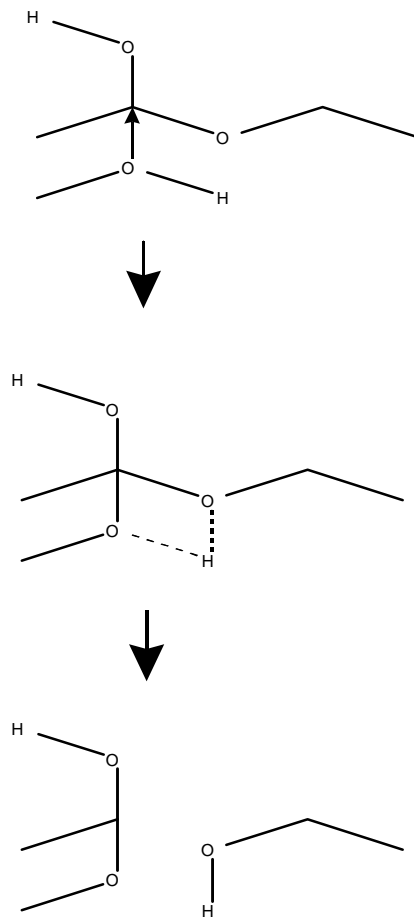


図 4 反応機構

参考文献

- [1] 小谷朋浩 溶剤の分離プロセスで生じる酢酸メチルと同エチルのアルコリス反応 法政大学工学部物質化学科 1998 年度卒業論文
- [2] 伊坂宣昭 分子軌道法による化学反応の解析 法政大学工学部物質化学科 1998 年度卒業論文
- [3] 田辺和俊、堀憲次 分子軌道法でみる有機反応 丸善 1997
- [4] 平野恒夫、田辺和俊 分子軌道法 MOPAC ガイドブック 海文堂 1996
- [5] 木原寛、内田希、生田茂 計算化学シリーズ 分子軌道法 講談社 1994

キーワード.

分子軌道法、MOPAC、シミュレーション、化学反応、極限的反応座表計算

Summary.

Analysis of Chemical Reaction by Molecular Orbital Method

Atsushi Kondo and Yosuke Kataoka
Department of Material Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

We simulated the reaction of ethyl acetate with methanol and searched for a process by program package of Semi-empirical Molecular Orbital calculation, MOPAC.

As a result, We confirmed that ethyl acetate reacts with methanol, and then they form methyl acetate and ethanol.

Keywords.

Molecular Orbital, MOPAC, simulation, chemical reaction, IRC